DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
008086248
WPI Acc No: 1989-351360/198948
XRAM Acc No: C89-155631
Diamond synthesis by CVD under reduced pressure - while substrate is vibrated during synthesis
Patent Assignee: IDEMITSU PETROCHEM CO (IDEM)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 1261298	A	19891018	JP 8887343	A	19880411	198948	B
JP 93024114	B	19930406	JP 8887343	A	19880411	199316	

Priority Applications (No Type Date): JP 8887343 A 19880411
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1261298	A		4		
JP 93024114	B		3	C30B-029/04	Based on patent JP 1261298

Abstract (Basic): JP 1261298 A

Diamond is synthesised by a chemical vapour deposition in gas phase under a reduced press. The substrate is vibrated during the synthesis. Pref. a carbonaceous gas, opt. in combination with hydrogen gas, is fed to the reaction chamber for the synthesis. Over a silicone wafer as the substrate, diamond is synthesised using a microwave reactor, under the conditions: wave number 2.45 GHz, substrate vibration cycle:40 kHz, substrate temp.:900 deg. C, reaction press.: 50 Torr, carbonmonoxide feed: 10 sccm, hydrogen feed: 90 sccm, time:1hour. A 15 thick deposit was obtd. Raman spectrophotometric analysis revealed a formation of pure diamond. The deposit consists of fine particles 1.0 micron or less, in uniform compsn. and distribution over the substrate surface. ADVANTAGE - Nucleations are enhanced and a diamond layer consisting of dense aggregation of fine crystals with strong adhesion to the substrate is obtd.

Title Terms: DIAMOND; SYNTHESIS; CVD; REDUCE; PRESSURE; SUBSTRATE; VIBRATION; SYNTHESIS
Derwent Class: E36; L03
International Patent Class (Main): C30B-029/04
International Patent Class (Additional): C30B-030/06
File Segment: CPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
02963698 **Image available**

SYNTHESIS OF DIAMOND

PUB. NO.: **01-261298** [JP 1261298 A]
PUBLISHED: October 18, 1989 (19891018)
INVENTOR(s): ITO TOSHIMICHI
MASUDA ATSUHIKO
ETO YUJI
APPLICANT(s): IDEMITSU PETROCHEM CO LTD [358507] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 63-087343 [JP 8887343]
FILED: April 11, 1988 (19880411)
INTL CLASS: [4] C30B-029/04
JAPIO CLASS: 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds)
JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA); R007 (ULTRASONIC WAVES)
JOURNAL: Section: C, Section No. 676, Vol. 14, No. 20, Pg. 2, January 17, 1989 (19890117)

ABSTRACT

PURPOSE: To synthesize diamond constituted of fine polycrystal of high crystal nucleus density, outstanding in adherability, by low-pressure vapor synthesis through the CVD process while vibrating a base substance.

CONSTITUTION: The interior of a reaction chamber 1 consisting of e.g., quartz tube is kept under a pressure of 10(sup -5)-10(sup 3), and a microwave generated by a magnetron 2 is irradiated on a raw material gas such as CO+H(sub 2) introduced into said chamber 1 through a waveguide 3 to excite and decompose the raw material gas. A base substance 4 is held on its holder 5 in the reaction chamber 1 and heated by a heating means along with application a supersonic vibration from a supersonic vibration generator 10. Thence, plasma particles produced by excitation and decomposition of the raw material gas are emitted on the base substance 4 under vibration heated at 400-1200 deg.C, thus forming the objective diamond on the base substance 4 in high adhesiveness.

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　平1−261298

⑤Int.Cl.⁴　識別記号　庁内整理番号　⑬公開　平成1年(1989)10月18日
C 30 B 29/04　8518−4C

審査請求　未請求　請求項の数 2　(全4頁)

⑭発明の名称　ダイヤモンド合成方法

⑳特　願　昭63−87343
㉒出　願　昭63(1988)4月11日

⑫発明者　伊藤　利通　千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1660番地　出光石油化学株式会社内
⑫発明者　増田　敦彦　千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1660番地　出光石油化学株式会社内
⑫発明者　江藤　祐士　千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1660番地　出光石油化学株式会社内
⑪出願人　出光石油化学株式会社　東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
⑭代理人　弁理士　渡辺　喜平

明　細　書

1．発明の名称

ダイヤモンド合成方法

2．特許請求の範囲

(1) CVD法によってダイヤモンドを低圧気相合成する法において、基体を振動させつつダイヤモンドの合成を行なうことを特徴としたダイヤモンド合成方法。

(2) CVD法によってダイヤモンドを低圧気相合成する法において、反応室に炭素系ガスもしくは、炭素系ガスと水素ガスを原料ガスとして供給し、かつ基体を振動させつつダイヤモンドの合成を行なうことを特徴としたダイヤモンド合成方法。

3．発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、CVD法によるダイヤモンド合成方法に関し、特に、基体を振動させつつダイヤモンドを合成する方法に関する。

[従来の技術]

近年、低圧領域で気相から薄膜状のダイヤモンドが合成されるようになり、ダイヤモンドの有する各種特性を活かして切削工具、耐摩耗性潤滑膜、スピーカ材料、光学部品あるいはエレクトロニクス材料等として種々の分野で応用が期待されている。

ダイヤモンド薄膜の低圧気相合成法には、大別するとPVD法とCVD法がある。このうち、長時間にわたり安定したダイヤモンドを析出するCVD法の研究が盛んに進められている。

[解決すべき問題点]

ところで、ダイヤモンド合成において、品質の優れたダイヤモンドを得るには、結晶の核発生密度の向上を図るとともに、膜厚、組織、組成を均一としダイヤモンドと母材の密着性を高めなければならい。

このため、CVD法においても、ダイヤモンドの品質を高めるため種々の改良が行なわれており、例えば、基体の表面に傷を付けたり(特開昭

60-200897号，同 61-155295号，同 61-201698号等），析出速度を大きくするため何らかのエネルギーを付与したり（特開昭 60-186499号）する方法が採用されている。

また，上記以外にも，結晶の核密度を高めるとともに，膜の密着性を向上させることを目的とした新しいＣＶＤ法として，パルスＣＶＤ法，超音波ＣＶＤ法，ＣＮＴＤ法（核生成制御熱化学的析出法）あるいは流動層ＣＶＤ法などが研究されている（「機能材料」１９８６年３月号　第３３～３５頁）。

本発明も，上記事情と同様の観点よりなされたもので，基体に振動を与えつつ合成を行なうことにより，核発生密度の向上および，母材とダイヤモンドの密着性の向上を図り，品質の優れたダイヤモンドを得られるようにしたダイヤモンド合成方法の提供を目的とする。

なお，上述した文献（「機能材料」１９８６年３月号　第３３～３４頁）においても，基体に超音波を照射する技術は開示されている。しかしながら，上記文献には具体的な合成条件がなにも記載されておらず，どの様の原料ガスにまで適用できるかは不明であった。

［問題点の解決手段］

本発明のダイヤモンド合成方法は，上記目的を達成するため，ＣＶＤ法によってダイヤモンドを低圧気相合成する場合に，反応室に所定の原料ガスを供給し，かつ基体を振動させつつダイヤモンドの合成を行なう方法としてあり，特に，炭素ガスもしくは，炭素ガスと水素ガスを原料ガスとして供給しつつ，基体に振動を与えてダイヤモンドを合成する方法としてある。

［実施例］

以下，本発明の実施例方法について説明する。

まず，第１図にもとづいて本ダイヤモンド合成方法を実施するための装置例について説明する。

第１図はマイクロ波プラズマ装置の例を示すもので，１は石英管等からなる反応室であり，その内部には炭素系あるいは炭化水素系等の原料ガスが供給される。また，反応室１の内部は１０$^{-5}$～１０^{3}torr の反応圧力，好ましくは１０$^{-3}$～８００torrの反応圧力に保持してある。２は２．４５GHz のマイクロ波を発生させるマグネトロンであり，導波管３を介して反応室１内の原料ガスに照射し，原料ガスを励起，分解する。

また，４は基体，５は基体４を保持する基体ホルダであり，これらは反応室１の内部に位置している。基体４は，加熱手段（図示せず）により加熱される。１０は超音波振動発生装置で，振動子１１とホーン１２とからなり，基体ホルダ５に１０～８０KHzの振動を与える。

次に，上記装置を用いて行なうダイヤモンド合成方法について説明する。

反応室１の内部に，原料ガスとして，例えば，一酸化炭素ガスと水素ガスを０．１～１００ mol%(CO/H_2 mol比）の割合いで供給するとともに（０．１mol%比未満とすると，ダイヤモントを析出しない場合がある。），マグネトロン２より２．４５GHz のマイクロ波を照射する。これにより，反応室１の内部において原料ガスは励起，分解され，プラズマ粒子となって基体４に向けて飛んで行く。

一方，基体４は，反応室１内において，４００～１２００℃に加熱されるとともに，基体ホルダ５を介し，超音波振動発生装置１０より超音波振動を与えられる。したがって，プラズマ粒子の飛来してくる中で基板４は振動を行なうことになり，基板４の表面近傍に位置する化学種が活性化される。このため，基板４に発生する結晶の核発生量が増加し，微粒多結晶質膜が析出しやすくなるとともに，基体４へのダイヤモンド膜の密着性が向上する。

なお，本発明のダイヤモンド合成方法は，上記実施例に限られるものではなく，例えば次のような変形例を含むものである。

①　ＣＶＤ法としては，マイクロ波プラズマ法だけでなく，熱フィラメント法，高周波プラズマ法および電子サイクロトロン共鳴プラズマ法等をも含む。

②　基体の振動は，超音波によって与えられる振

動と同様（周波数等）の振動であれば、超音波以外によって与えられ振動であってもよい。

③ また、基体の振動は、一方向性の振動だけでなく、多方向性の振動であってもよい。

④ 原料ガスには、一酸化炭素ガス以外の二酸化炭素ガスおよび、炭素系以外の炭化水素系、含酸素化合物あるいは含窒素化合物等からなるガスをも含む。

⑤ ダイヤモンドには、ダイヤモンド状炭素を含む。

次に、本発明の方法によって行なった具体例と、従来の方法によって行なった比較例を示す。

具体例1

シリコンウェハを基体としてダイヤモンド合成を行なった。

合成条件

- 使用装置　マイクロ波反応装置（周波数2.45GHz）
- 基体の振動　40KHz
- 基体温度　900℃
- 反応圧力　50torr
- 原料ガス　一酸化炭素（流量：10sccm）
 水素（流量：90sccm）
- 時間　1時間

この結果、基体上に15μmの堆積物を得た。

得られた堆積物について、ラマン分光分析を行なったところ、不純物のないダイヤモンドであることを確認した。また、ダイヤモンドのSEMの観察で1.0μm程度以下の微粒子の集合体であることを確認した。さらに、膜厚、組織および組成も均一であることを確認した。

具体例2

一酸化炭素に代えてメタンガスを0.5sccm、水素ガスを100sccmの流量で供給し、4時間合成した以外、具体例1と同様の条件で合成を行なった。この結果、基体上に2.5μmの堆積物を得た。また、ダイヤモンドのSEMの観察で1.0μm程度以下の微粒子の集合体であることを確認した。さらに、膜厚、組織および組成も均一であることを確認した。

比較例

基体に振動を与えない以外、具体例1と同様の条件で合成を行なった。

この結果、基体上に8μmの堆積物を得た。また、ダイヤモンドのSEMの観察により平均10μm程度の粒子の集合体であることを確認した。

これにより、本発明のダイヤモンド合成方法によれば、微細多結晶質からなり、基体と剥離しにくい薄膜のダイヤモンドを合成できることが判明した。

[発明の効果]

以上のように本発明のダイヤモンド合成方法によれば、結晶の核発生密度の高い微細多結晶質からなり、密着性にも優れたダイヤモンドを合成できる。特に、原料ガスとして炭素系のガスを用いると、より良好な微細多結晶質および密着性を得られる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

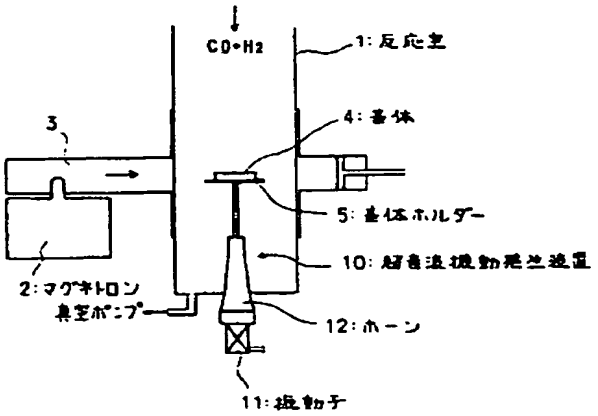
第1図は本発明の一実施例ダイヤモンド合成方法を実施するための装置の一構成例を示す。

1：反応室　2：マグネトロン
4：基体　5：基体ホルダ
10：超音波振動発生装置

出願人　出光石油化学株式会社
代理人　弁理士　渡辺　喜平

手続補正書（自発）

第１図



平成元年 4月12日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1．事件の表示　特願昭63－087343号

2．発明の名称

ダイヤモンド合成方法

3．補正をする者

事件との関係　特許出願人

住所　東京都千代田区丸の内三丁目１番１号
名称　出光石油化学株式会社

4．代理人　電話 578－8878

住所　〒105 東京都港区新橋5-21-1
新東第三ビル

氏名　(8675) 弁理士 渡 辺 喜 平

5．補正指令の日付　自　発

6．補正の対象

明細書の「３．発明の詳細な説明」の欄

特許庁
1.4.12

7．補正の内容

(1) 明細書　第 4頁　第 9行～第10行

「炭素ガスもしくは、炭素ガスと水素ガス」を「炭素源ガスもしくは、炭素源ガスと水素ガス」に訂正する。

(2) 明細書　第 4頁　第17行

「マイクロ波プラズマ装置」を「マイクロ波プラズマＣＶＤ装置」に訂正する。

(3) 明細書　第 6頁　第18行

「および電子サイクロトロン共鳴プラズマ法等」を「、熱プラズマ法、燃焼炎法、電子サイクロトロン共鳴プラズマ法および有磁場プラズマ法等」に訂正する。

(4) 明細書　第 8頁　第 5行

「１時間」を「４時間」に訂正する。

以上